

作者

许权辉 沈飞翔 朱敏  
珀金埃尔默仪器(上海)有限公司

## LC-ICPMS测定 玩具中的痕量 可迁移六价铬

摘要本文建立了LC-ICPMS测定玩具中的痕量可迁移六价铬的方法。采用ONLY WATER KIT 的色谱柱和流动相组合, 可以有效的将六价铬与玩具基体中的干扰物分离, 方法简便快捷。在进样量150  $\mu$ L, ICPMS采用动态反应池(DRC)模式下检测Cr<sup>52</sup>, 六价铬的仪器检出限为0.0018  $\mu$ g/L, 方法检出限为0.1  $\mu$ g/kg; 实

际样品的迁移液中标0.1, 0.4, 1  $\mu$ g/L的回收率为88.2%~106.2%; 方法精密度1.61%。本方法完全满足EN71-3中I/II/III类玩具样品的测试要求。应用本方法测定了玩具样品(包括涂层、指画涂料、墨水、铝银浆等)的可迁移六价铬, 均获得满意的结果。

关键词: LC-ICPMS 六价铬 玩具 EN71

## 1 引言

在自然界中, 铬主要以三价铬 (Cr (III)) 和六价铬 (Cr (VI)) 的形式存在。有研究表明, Cr (III) 是人体必需的微量元素, 而Cr (VI) 则具有很大毒性。Cr (VI) 化合物具有免疫毒性、神经毒性、生殖毒性、肾脏毒性及致癌性等, 其致癌性目前已被国际癌症研究机构(IARC)及美国政府工业卫生学家协会(ACGIH)确认。

近年来, 限制玩具中有害物质含量, 一直是全球关注的一个焦点话题。欧盟于2009年6月18日通过的欧盟玩具安全新指令(2009/48/EC), 将玩具中可迁移重金属元素由原来的8种增加到了17种, 还提出了元素价态分析的要求, 包括Cr (III)、Cr (VI) 和有机锡。新玩具指令将玩具材料分成三类: I类是干燥易碎的固体材料, 例如粉笔; II类是粘手的材料或者液体, 例如指画涂料和彩笔墨水; III类是可刮下来的材料, 例如油漆涂层。新玩具指令对I/II/III类玩具材料中的可迁移Cr (VI) 的限值分别是0.02, 0.005 和0.2 mg/kg。欧盟在2013年6月正式发布了EN71-3: 2013, 作为玩具指令2009/48/EC的协调标准。按照EN71-3: 2013的规定, 测定可迁移元素的前处理方法的稀释倍数为50倍。除以稀释倍数后, Cr (VI) 在迁移液 (migration solution) 中的浓度仅为0.4, 0.1 和 4  $\mu\text{g/L}$ 。

现有的Cr (VI) 检测方法, 主要有分光光度法 (UV/VIS)、离子色谱 (高效液相色谱) 柱后衍生法 (IC(HPLC)-UV/VIS)、以及高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪法 (HPLC-ICPMS)。UV/VIS法使用最为广泛, 被大量的国际、国内标准方法所采用 (例如国标《GBT 17593.3-2006 纺织品重金属的测定第3部分: 六价铬分光光度法》)。UV/VIS法的检测原理是利用六价铬具有强氧化性, 在酸性环境下可以氧化二苯基碳酰二肼并且络合成有颜色的络合物, 在540nm处测定它的光吸收, 从而通过朗伯比耳定律定量分析。但UV/VIS检出限一般10  $\mu\text{g/L}$ 左右, 难以满足玩具样品的要求。IC(HPLC)-UV/VIS法与UV/VIS的检测原理大同小异, 只是多了IC(HPLC)的分离降低了干扰, 并且把二苯卡巴肼衍生过程自动化了, 检出限虽比单独的UV有所改善但仍难以满足玩具样品的要求。UV/VIS与IC(LC)-UV/VIS这两种方法都是测定衍生产物分子的光吸收, 因此有颜色的样品干扰会比较大; 衍生的条件 (例如温度、酸度等等) 需要严格控制, 对衍生过程有影响的基体也会造成干扰 (例如一些高价态的过渡金属离子, 能氧化二苯卡巴肼, 容易造成假阳性)。

HPLC-ICPMS是近年来迅速发展起来的分析技术, 也是EN71-3: 2013推荐用于检测玩具样品中可迁移Cr (VI) 的分析方法。当HPLC-ICPMS用于分析EN71-3的铬形态分析时, 目前的方法大多采用EDTA络合三价铬, 然后再通过离子对 (ion-pair) 色谱或者离子交换 (ion-exchange) 色谱法将Cr(III)-EDTA与Cr (VI) 分离, 最终由ICPMS检测出Cr(III)和Cr (VI) 的浓度。该方法需要先把迁移液的pH值调节到7.1左右, 再加入含有EDTA的流动相在50°C温浴2小时。这个步骤耗费了大量的时间和人力, 而且容易带入污染和误差, 导致不同操作者、不同实验室之间的结果重复性差。由于有的玩具样品经过迁移后, 迁移液含有高浓度的Al/Zn/Cu/Fe/Ca等金属离子, 这些离子不但会与三价铬竞争EDTA的络合, 而且它们与EDTA形成的络合离子又会干扰Cr (VI) 的分析, 造成保留时间漂移、分离度差、回收率不理想等情况。同时, 迁移液中含有高浓度的氯离子, 会改变Cr (VI) 的保留时间, 并且形成 $\text{Cl}^{35}\text{O}^{17}$ 和 $\text{Cl}^{35}\text{O}^{16}\text{H}^1$ 的多原子离子对 $\text{Cr}^{52}$ 产生质谱干扰。为了降低样品基体的干扰, 目前的方法大多采用流动相把迁移液稀释10的做法, Cr (VI) 也被稀释了10倍, 这样会造成方法检测限急剧升高, 甚至高于I/II类玩具的限值。因此, 开发一种简便快捷、重复性好、并且检出限更低的方法成为必要。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

本实验采用NexION 300XICPMS (PerkinElmer), 配备四极杆通用池 (UCT<sup>TM</sup>), 可以使用动态反应池 (DRC) 技术在几乎不损失测定元素灵敏度的情况下更彻底的消除基体干扰, 以便获得更低的背景等效浓度(BEC)和检出限。

Chromera工作站, 可同时控制ICPMS和HPLC。形态分析切换阀, 可实现总量分析和形态分析的自动切换。

Flexar HPLC (PerkinElmer), 配备双柱塞正压吸入式恒流泵, 溶剂自动补偿和高精度自动进样器。

ONLY WATER KIT for Cr(VI)(Prin-Cen Scientific公司), 包括专用色谱柱Cr column、包含前处理试剂和浓缩流动相的试剂盒、相关接口、以及标准操作规程 (SOP) 等。

水浴控温摇床(德国JULABO 公司), 台式离心机 (上海安亭, >3000G)。

Cr (III) 单元素标准溶液(1000 mg/L,国家标准物质研究中心); Cr (VI) 单元素标准溶液(100 mg/L,国家标准物质研究中心); 盐酸(分析纯); 实验用水由Mili-Q 纯水机制得(美国 Millipore 公司,>18.2 MΩ•cm)。

## 2.2 实验方法

**2.2.1 制备迁移液。**按照EN71-3中第7节的取样和样品制备步骤(7 Sampling and sample preparation),取0.1g样品加入5mL 0.07mol/L的盐酸在水浴控温摇床中控温 $37\pm 2^{\circ}\text{C}$ 水浴加热2小时(振摇1小时,静置1小时),然后过滤获得迁移液。同时做空白实验。该迁移液可用于测定EN71-3的17种元素和铬形态。

**2.2.2 配制流动相。**取100ml ONLY WATER KIT中的浓缩流动相(10X Mobile Phase),用超纯水稀释到1000ml。

**2.2.3 标准系列的配制。**取100 mg/L的Cr (VI) 单元素标准溶液,用流动相稀释成0,0.025,0.1,0.5,1μg/L,现配现用。

**2.2.4 迁移液的处理。**取2ml迁移液,加入0.3ml ONLY WATER KIT中的前处理试剂(Anti-interference & purification solution),摇匀,离心(3000G, 5min),取上清液上机测试。

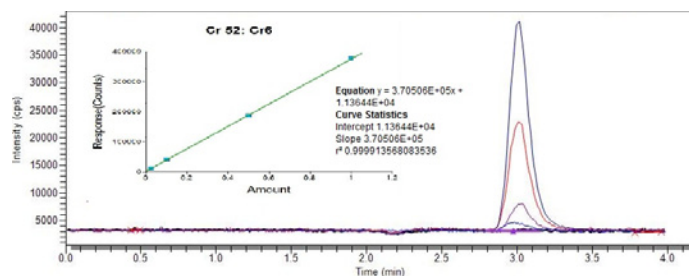
**2.2.5 样品加标。**本次实验在不同的样品萃取液中分别加标0.1,0.4和1μg/L的Cr (VI),以考察本方法的回收率。

**2.2.6 仪器条件。**主要仪器参数如下:

HPLC		ICPMS	
色谱柱	ONLY WATER KIT Cr column	监测离子	Cr52
流动相	ONLY WATER KIT 10X Mobile Phase,用超纯水稀释10倍	模式	DRC(动态反应池)
流速	1mL/min	反应气	CH <sub>4</sub> ,0.3mL/min
进样量	150 μL	RPq	0.65
运行时间	4min	采样时间	4 min

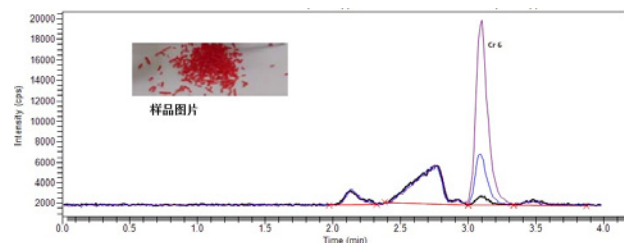
## 3 实验结果和探讨。

**3.1 标准曲线。**按照上述方法测定0,0.025,0.1,0.5和1μg/L的Cr (VI) 标准系列,以各浓度色谱峰积分面积对应质量浓度绘制标准工作曲线,得出回归方程,线性相关系数 $r^2$ 为0.9999,见下图。



## 3.2 实际样品测试结果

**3.2.1 油漆涂层。**油漆涂层是最常见的玩具材料样品,在EN71-3中被划分为III类。该样品被检出可迁移的铬元素含量为57.6mg/kg,超过了EN71-3中III类玩具样品的Cr (VI) 的限值,但不超过Cr (III) 的限值,因此样品中的Cr (VI) 的含量将是决定样品是否合格的关键。

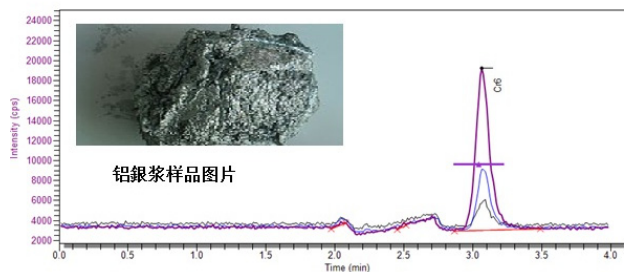


上图是油漆涂层样品(黑色线)、加标0.1 μg/L(蓝色线)、加标0.4 μg/L(粉色线)的色谱图叠加。

样品名	加标浓度(μg/L)	实测值(μg/L)	回收率(%)	迁移量(mg/kg)
油漆涂层	0	0.0322	-----	0.00185
油漆涂层加标1	0.1	0.1445	102.3	-----
油漆涂层加标2	0.4	0.4571	106.2	-----

上表中,迁移量的计算方法为:迁移量 = 实测值\*50\*(2+0.3)/2,以下相同。

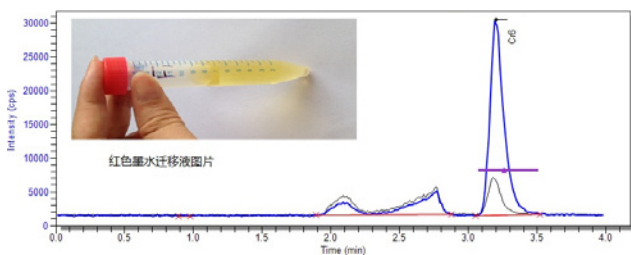
**3.2.2 铝银浆样品。**铝银浆,又名铝粉浆、闪光浆、银浆,其主要成分为雪片状铝粒子和石油溶剂,呈膏状。具有优异的光反射能力和金属光泽,广泛用于各种反光漆以及油漆调色。该样品的Al总含量高达百分之几十,迁移液中测得843mg/L的Al,之前曾有报道其高含量的Al干扰铬形态的分析,导致回收率很低。



上图是铝银浆样品(黑色线)、加标0.1 μg/L(蓝色线)、加标0.4 μg/L(粉色线)的色谱图叠加。

样品名	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	实测值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	迁移量 ( $\text{mg/kg}$ )
铝银浆	0	0.0830	-----	0.00477
铝银浆加标1	0.1	0.1716	88.2	-----
铝银浆加标2	0.4	0.4586	93.9	-----

**3.2.3 红色墨水样品。**水彩笔是常见的文具和儿童玩具。水彩笔所用的墨水被EN71-3划入要求最严格II类样品。这种类型的样品有颜色,大多数在500—600nm有光吸收,因此用UV/VIS和IC(LC)-UV/VIS法检测干扰比较大,容易出现测定值偏高,甚至出现假阳性。该样品曾用UV/VIS测得Cr(VI)的迁移量为0.436mg/kg,明显高于样品的总铬含量0.283mg/kg,这是不合理的。本实验测试结果如下:



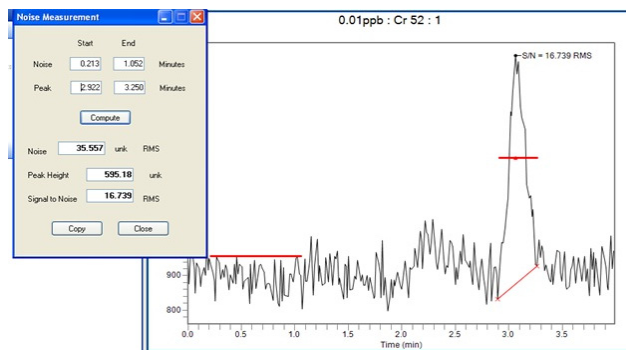
上图是红色墨水样品(黑色线)、加标1  $\mu\text{g/L}$ (蓝色线)的色谱图叠加。

样品名	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	实测值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	迁移量 ( $\text{mg/kg}$ )
红色墨水	0	0.1978	-----	0.01137
红色墨水加标1	1	1.1014	90.4	-----

此外,本实验还测试了色粉、指画涂料、塑胶、镀层等类型的样品,共计217份,对其中的53份做了加标回收,回收率均落在80-115%以内,结果另人满意。

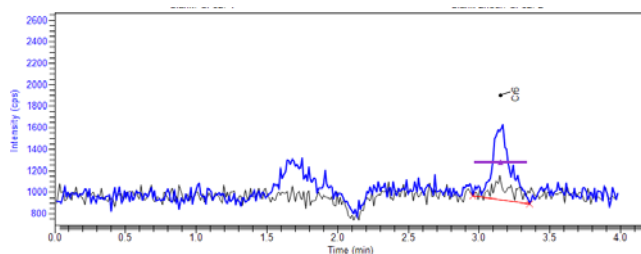
**3.3 方法检出限。**对于ppt级别的痕量检测,环境和所用器皿均有可能带入污染;另外,仪器在分析含高浓度的Cr样品后,进样系统、锥等部件上面都会有少量残留,容易造成仪器本底升高。因此,在做方法检出限前需对所用器皿先用3%硝酸清洗,再超纯水冲洗;仪器也需要做清洁维护,以获得最佳效果。用流动相配制0.01  $\mu\text{g/L}$ 的Cr(VI)标准溶液,按前面的仪器条件

进样分析,以计算信噪比,结果如下图。以3倍信噪比作为检出限,则本方法在进样量150  $\mu\text{L}$ 时的,仪器检出限为 $\text{IDL}=(0.01/16.739)*3=0.0018\mu\text{g/L}$ ;方法检出限为 $\text{MDL}=(0.01/16.739)*3*57.5$ (稀释倍数) $=0.1\mu\text{g/kg}$ 。该方法检出限为EN71-3中要求最严格的II类玩具样品限值的1/50,完全满足需求。

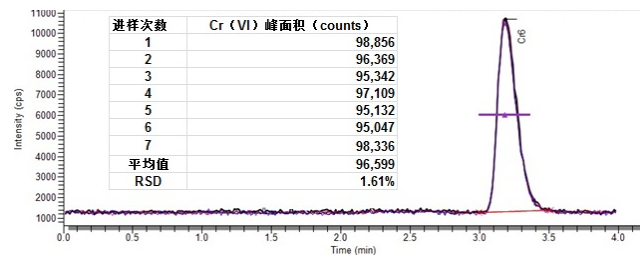


上图为0.01  $\mu\text{g/L}$ 的Cr(VI)的色谱图和软件计算的信噪比。

在空白中加标0.01  $\mu\text{g/L}$ 的Cr(VI),测定值0.008  $\mu\text{g/L}$ ,验证了仪器检出限0.0018  $\mu\text{g/L}$ 是合理的,色谱图如下(黑色线是空白、蓝色线是加标0.01  $\mu\text{g/L}$ 的Cr(VI))。



**3.4 方法重复性。**用流动相配制0.25  $\mu\text{g/L}$ 的Cr(VI)标准溶液,按前面的仪器条件进样分析,验证方法的重复性,结果如下图。0.25  $\mu\text{g/L}$ 的Cr(VI),连续进样7次,按峰面积计算,RSD1.61%,方法重复性另人满意。



上图为0.25  $\mu\text{g/L}$ 的Cr(VI)7次进样的色谱叠加。

**3.5 结果和讨论。**本实验采用PerkinElmer的NexION 300X型ICPMS, 利用DRC的消除干扰技术, 配合ONLY WATER KIT的Cr column专用色谱柱和试剂盒, 分析玩具样品的结果令人满意。曾有报道的高浓度三价铬、高浓度金属离子、0.07mol/L的盐酸基体、样品颜色等对Cr (VI) 产生基体干扰的情况, 在本实验中这些情况得到很好解决: 3.2.1的油漆涂层样品中, 可迁移的铬元素含量为57.6mg/kg, Cr (VI) 的迁移量仅有0.00185mg/kg, 该样品中Cr (III) /Cr (VI) 的浓度比达到31135倍, 说明在本方法中高浓度的Cr (III) 不会干扰痕量Cr (VI) 的分析; 3.2.2 铝银浆样品中含有高浓度的金属基体, Cr (VI) 依然获得满意的加标回收率, 说明在本金属基体 (铝) 不影响Cr (VI) 的分析; 由于HPLC-ICPMS方法测定的是Cr<sup>52</sup>离子, 所以从原理上避免了样品颜色的干扰, 这在3.2.3中的红外墨水样品得到很好的证明。本方法省却了手动调节PH值、稀释10倍、EDTA温浴络合这三个步骤, 避免了其带入的人为误差, 降低了方法检出限, 同时还大大节省了前处理时间和人力。本方法只测定Cr (VI), Cr (III) 通过差减法计算: 可迁移铬元素总量-可迁移Cr (VI) =可迁移Cr (III), 这也是EN71-3: 2013认可的方法 (“Chromium (III) can then be determined by ……determining the migration of total Chromium: Chromium (III) = total Chromium – Chromium (VI)”, 详见EN71-3: 2013的附录 F, Page 30)。综上所述, 本方法具有方便快捷、方法检出限低、重复性好、抗干扰能力强的特点, 适用于EN71-3: 2013中的I/II/III类玩具样品中的可迁移Cr (VI) 分析。

#### 4, 感谢。

在本方法开发初期, 得到了广东省出入境检验检疫局玩具中心和食品中心的技术指导; 在方法验证阶段, 得到了广州威凯 (CVC)、深圳优力胜邦 (UL-STR)、深圳华测 (CTI)、联志玩具礼品、恒昌涂料、昌明印刷、清华大学研究院等等单位提供了各种类型的玩具材料样品和部分结果比对, 在此表示衷心感谢。

#### 参考文献:

- 1, EN71-3: 2013
- 2, 容庆新、陈淑群《分析化学》, 中山大学出版社 1997
- 3, 牟世芬、刘克纳,《离子色谱方法及应用》, 化学工业出版社, 2000
- 4, 网络文章: 作者xuquanhui, 小议玩具中 (EN71-3) 的六价铬分析技术, <http://bbs.instrument.com.cn/showthread.php?p=1>
- 5, Ruth E. Wolf,\* Jean M. Morrison and Martin B. Goldhaber, Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) using reversed-phased ion-pairing liquid chromatography with dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry
- 6, Kenneth Neubauer, Wilhad Reuter, Pamela Perrone, Chromium Speciation in Water By HPLC/ICP-MS, PerkinElmer application note.

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器 (上海) 有限公司  
地址: 上海 张江高科技园区 张衡路1670号  
邮编: 201203  
电话: 021-60645888  
传真: 021-60645999  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2013, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。